

PAT-NO: JP360202875A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 60202875 A

TITLE: ALKYL-SUBSTITUTED 14-CROWN-4-DERIVATIVE AND ITS USE

PUBN-DATE: October 14, 1985

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

SHONO, TOSHIYUKI

KIMURA, KEIICHI

MAEDA, TAKUMI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

SHONO TOSHIYUKI

N/A

SHIMADZU CORP

N/A

APPL-NO: JP59059035

APPL-DATE: March 26, 1984

INT-CL (IPC): C07D323/00, G01N027/30

US-CL-CURRENT: 549/353

ABSTRACT:

NEW MATERIAL: A compound of formula I ( $R_0$  is 6~20C alkyl;  $R_1$ ,  $R_2$  are H, 1~8C alkyl).

USE: A sensing membrane for lithium ion selective electrode: this compound is used as a neutral carrier to make it possible to measure lithium ion simply and rapidly with high selectivity and high accuracy for hours.

PREPARATION: The reaction between 2-substituted-1,3-propane diol compound of formula II and 5-substituted-1,9-tosyloxy-3,7-dioxanonane compound of formula III (where  $R_2$  is 1-3C Alkyd; Ts is tosyl), is carried out in dioxane in the presence of sodium hydride and lithium perchlorate to give the compound of formula I.

COPYRIGHT: (C)1985,JPO&Japio

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報(A)

昭60-202875

⑫ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和60年(1985)10月14日

C 07 D 323/00  
G 01 N 27/30

8214-4C  
C-7363-2G

審査請求 未請求 発明の数 2 (全12頁)

⑭ 発明の名称 アルキル置換14-クラウン-4誘導体とその用途

⑮ 特 願 昭59-59035

⑯ 出 願 昭59(1984)3月26日

特許法第30条第1項適用 昭和58年10月3日から10月7日に開催された日本分析化学会主催の日本分析化学会第32年会講演要旨集をもって発表

⑰ 発 明 者 庄 野 利 之 吹田市千里山西5-32-3

⑱ 発 明 者 木 村 恵 一 大阪市生野区小路東5-21-20

⑲ 発 明 者 前 田 拓 巳 京都市中京区西ノ京桑原町1番地 株式会社島津製作所三条工場内

⑳ 出 願 人 庄 野 利 之 吹田市千里山西5-32-3

\( ㉑ 出 願 人 株式会社島津製作所 京都市中京区河原町通二条下ル一ノ船入町378番地

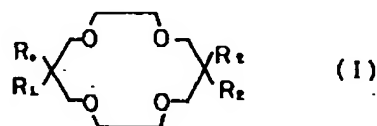
㉒ 代 理 人 弁理士 野河 信太郎

# 明 細 書

## 2. 一般式(I) :

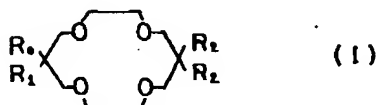
### 1. 発明の名称

アルキル置換14-クラウン-4誘導体と  
その用途



### 2. 特許請求の範囲

#### 1. 一般式(I) :



(式中R<sub>1</sub>は炭素数6~20のアルキル基を、R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>はそれぞれ水素原子又は炭素数1~8のアルキル基を意味する)

で表わされるアルキル置換14-クラウン-4誘導体。

(式中R<sub>1</sub>は炭素数6~20のアルキル基を、R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>はそれぞれ水素原子又は炭素数1~8のアルキル基を意味する)

で表わされるアルキル置換14-クラウン-4誘導体の少なくとも一種をニュートラルキャリアーとして含有することを特徴とするリチウムイオン選択性電極用感応膜。

3. アルキル置換14-クラウン-4誘導体が、水不溶性固体有機重合体中に分散されて固体膜に形成されてなる特許請求の範囲第2項記載の感応膜。

4. 水不溶性固体有機重合体が、ポリ塩化ビニル、シリコンゴム又はポリメタクリル酸エステルからなる特許請求の範囲第3項記載の感応膜。

5. アルキル置換14-クラウン-4誘導体が、水不溶性有機液体中に溶解されて被膜に形成されてなる特許請求の範囲第2～4項いずれかに記載の感応膜。

6. 水不溶性有機液体が、高価アルコール、芳香族又は脂肪族炭化水素のニトロ置換体又はハロゲン置換体、又は芳香族エーテルである特許請求の範囲第5項記載の感応膜。

### 発明の詳細な説明

#### 3. 詳細な説明

##### (イ) 産業上の利用分野

本発明はアルキル置換14-クラウン-4誘導体とその用途、ことにリチウムイオン選択性電極用感応膜に関する。

##### (ロ) 従来技術

一般にイオン選択性電極は溶液中における特定のイオンの濃度を膜電極が示す膜電位で支持するようにした電極であり、測定用のガラス電極がその代表例である。ところで生体中のリチウムイオン濃度は一般に非常に低いが、特殊な疾病たと

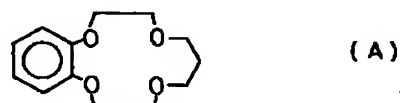
えば腎臓病治療を受けている患者の血液、尿などには、リチウムイオンが高濃度にあらわれることがあり、その濃度の測定が重要である。従来その測定には分光学的な方法が用いられている。しかし、それらの方法は比較的大型の機器を要すると共に測定にも時間を要し、診断の現場で行うには適当ではないので従来より迅速にリチウムイオンを測定する簡単な方法および小型の機器の開発が強く要請されている。このためLiO<sub>4</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> (60)の組成のガラス膜を用いるリチウムイオン選択性電極が開発されているが、ナトリウムイオンに対する選択係数は約0.3で、ナトリウムイオンの存在する系ではリチウムイオンの測定が困難であり、生体中に多く存在するナトリウムイオンやアンモニウムイオンの妨害を受けることの少ない簡便なイオン選択性電極が要望されている。

また、これまでに合成されたクラウンエーテルの中には、カリウムイオン及びナトリウムイオン選択性を有するものは比較的多いが、リチウムイ

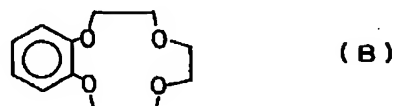
オン選択性を有するものは少ない。これはリチウムイオンのイオン径とクラウン環の空孔径との比(Size-fit-concept)がうまく合致する空孔径の小さいクラウンエーテルの合成が比較的困難であり、またリチウムイオン自身が強く溶媒和(水和)されることに原因がある。

一般に単環性のクラウンエーテルにおいて、クラウン-6(18-クラウン-6に代表される6つの酸素原子を有するクラウンエーテル群)がカリウムイオンに、クラウン-5がナトリウムイオンに選択性を示し、クラウン-4はリチウムイオン選択性の可能性を有する。そしてPedersenは種々のクラウンエーテルの結晶形成能を調べるために溶媒抽出を行ない(C. J. Pedersen, Fed. Proc., 27, 1305 (1968))、14-クラウン-4誘導体のリチウムイオン選択性を求めてはいるが、しかし同じクラウン-4でもクラウン環の員数や酸素原子の配位性の違いにより、そのリチウムイオン選択性は顕著に異なる(U. Olsner, J. Jagur-Grodzinski, J. Chen, Soc.,

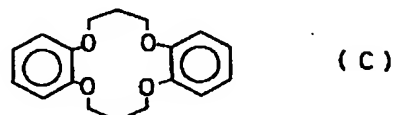
Dalton Trans., 1981 501を参照)。そしてたとえば式(A)：



で表わされるベンゾ-13-クラウン-4、式(B)：



で表わされるベンゾ-12-クラウン-4、式(C)：



で表わされるツベンゾ-14-クラウン-4等のベンゾクラウン-4誘導体を用いてリチウムピク

ートの溶媒抽出を行うと第1表のような結果となる。

(以下余白、次頁に続く)

第1表

| ベンゾクラウン<br>-4誘導体               | ベンゾ-13-<br>クラウン-4 | ベンゾ-12-<br>クラウン-4 | ベンゾ-14-<br>クラウン-4 |
|--------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| 抽出百分率                          | 89                | 18                | 82                |
| 抽出平衡定数<br>( $\times 10^{-4}$ ) | 15.1              | 0.14              | 8.3               |

条件: 0.025 ~ 0.05 モルのベンゾクラウン-4誘導体のトリクレチルホスフェ-  
ート/エチレンクロリド (1:1) 溶液,  $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-3}$  モルのピクリン酸  
水溶液, 0.1モルの水酸化リチウム水溶液, 25℃

表からも明らかなように、ベンゾ-13-クラウン-4が最も大きなリチウムイオン抽出能を示す。これはベンゾ-13-クラウン-4の空孔径とリチウムイオン径の比がほぼ1であり、うまく合致するからである。一方、ベンゾ-12-クラウン-4はその空孔径がリチウムイオン径より小さくクラウン環のひずみが大きいためにそのリチウムイオン抽出能は大幅に低下する。またジベンゾ-14-クラウン4の場合には、その空孔径とリチウムイオン径の比が約 0.80 ~ 0.88 でクラウン環の空孔径の方が大きく、そのリチウムイオン親和性はわずかながらベンゾ-13-クラウン-4に劣っている。

最近、PVC膜イオン電極のニュートラルキャリアーとしてジベンゾ-14-クラウン-4が用いられ、そのリチウムイオン選択性が調べられた (U. Olsner, J. Am. Chem. Soc., 104, 4006 (1982))。このジベンゾ-14-クラウン-4に可塑剤 (溶媒) を種々変えて作製した合計4種類のPVC膜を用いる電極のさまざまな

イオン (Mイオン) に対する選択係数の対数値  $\log K_{M,L}^{Rt}$  を第1図に示す。図中、化合物(I)はNPOE (p-ニトロフェニルオクチルエーテル) 系、(II)はNPOE-KTpClPB (カリウムテトラ (p-クロルフェニル) ボレート) 系、(III)はDOS (セバシン酸ジオクチル) 系及び(IV)はDOS-KTpClPB系の可塑剤を使用した化合物をそれぞれ示す。

図において、選択係数の対数値  $\log K_{M,L}^{Rt}$  が小さいほど、Mイオンの妨害が少ないわけであるが、いずれの場合でも  $\log K_{M,L}^{Rt}$  の値がゼロを超えており、これはジベンゾ-14-クラウン-4を用いる電極は前述のようなリチウムイオン選択性を有するが、ナトリウムイオンの妨害が大きいという欠点がある。そして実用的なリチウムイオン選択性電極を作るためにリチウムイオンと共存することが多いナトリウムイオンやカリウムイオンの妨害を受けることのないイオン選択性が要求される。

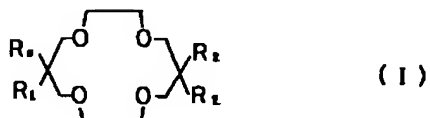
#### (ハ) 目的

本発明はこれらの問題を解決するためになされ

たものであつて、アルキル置換14-クラウン-4化合物をニュートラルキャリアーとして用い、リチウムイオンを簡単、迅速にかつ高選択性、高精度で再現性よく長時間にわたつて測定することができるリチウムイオン選択性電極用感応膜を提供することを主目的とする。

## (二) 構成

かくして、本発明によれば、  
一般式(I)：



(式中R<sub>0</sub>は炭素数6~20のアルキル基を、R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>はそれぞれ水素原子又は炭素数1~8のアルキル基を意味する)

で表わされるアルキル置換14-クラウン-4誘導体の少なくとも一種をニュートラルキャリアーとして含有することを特徴とするリチウムイオン選

択性電極用感応膜が提供される。

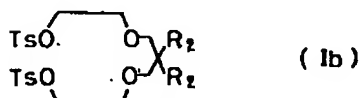
本発明に用いるかようなアルキル置換14-クラウン-4誘導体はそれ自身文献未載の新規な化合物群である。

従つて本発明によれば、一般式(I)で表わされるアルキル置換14-クラウン-4誘導体も提供される。

かような一般式(I)で示される化合物は、たとえば一般式(Ia)：



(式中R<sub>0</sub>は炭素数6~20のアルキル基を、R<sub>1</sub>は水素原子又は炭素数1~8のアルキル基を意味する)で表わされる2-置換-1,3-アロパンジオール化合物と、一般式(Ib)：



(式中R<sub>2</sub>は水素原子又は炭素数1~3のアルキル基を、Tsはトシル基を意味する)

で表わされる5-置換-1,9-オートソロキシ-3,7-ジオキサノン化合物を水素化ナトリウム/過塩素酸リチウム触媒の存在下、ジオキサン中で反応させて得ることができる。

本発明による感応膜は固体膜または液膜として用いられる。固体膜は上記クラウンエーテル化合物が支持体としての水不溶性固体有機重合体中に均一分散されて形成されている。重合体はニュートラルキャリアーであるクラウンエーテル化合物を膜状に支持するためのマトリックスを形成して、ニュートラルキャリアーが試料水溶液等に溶出するのを妨げると共に試料水溶液中のリチウムイオンがマトリックス内に適度に拡散しうる性質をもつことが必要で通常ポリ塩化ビニル、シリコンゴム、ポリメタクリル酸メチルなどが用いられ

る。

ポリ塩化ビニルを支持体とする感応膜は通常ポリ塩化ビニルと可塑剤およびクラウンエーテル化合物をテトラヒドロフランのような適当な低沸点有機溶剤に溶解し、たとえばベトリ皿中で溶剤を徐々に蒸発させることにより膜状に成形される。可塑剤はえられる感応膜に適度のためみ性を与えるためと、クラウンエーテル化合物が測定液中に溶出するのを防ぐために用いられ、たとえばジオクチルフタレート、0-ニトロフェニルオクチルエーテル等が用いられる。

またシリコンゴムを支持体とする感応膜のようにクラウンエーテル化合物とシリコンゴム単体と、膜を架橋するためのシラン化合物とを適宜の有機溶剤に溶解し、膜状に重合成形し、成形物から脱し溶剤することによつても製造しうる。

固体膜におけるクラウンエーテル化合物は0.5~20重量%、好ましくは1~15重量%であることが望ましい。クラウンエーテル化合物の含量が小さなときには応答が遅くなり、多すぎるときは

重合体中に均一に分散させることが困難でまた不経済である。ポリ塩化ビニルを支持体とする場合のように可塑剤を併用するときは可塑剤は50～70重量%が適当である。

また液膜はクラウンエーテル化合物が水不溶性極性有機溶剤に溶解されて形成されており、上記極性有機溶剤としては高級アルコール、芳香族および脂肪族炭化水素のニトロ置換体やハロゲン置換体、芳香族エーテルなどが用いられる。好ましい具体例としては1-デカノール、ニトロベンゼン、クロロベンゼン、ツフェニルエーテル、1,2-ジクロロエタン等があげられる。液膜におけるクラウンエーテル化合物の含量は前記と同じ理由から0.5～20重量%、好ましくは1～10重量%である。

液膜は通常セラミックスやセルロース質の多孔性支持体中に保有されて用いられる。フッ素樹脂からなる多孔性フィルムも好ましい支持体の一つである。

本発明の一般式(I)で示されるクラウンエー

テル化合物は、式中の $R_0$ が長鎖アルキル基を有するために、固体膜あるいは液膜中に安定に保持され、リチウムイオン選択性電極用のニュートラルキャリアーとして優れた性能を示すものである。

以上のように、本発明による感応膜は一つの長鎖アルキル配を置換した14-クラウン-4化合物をニュートラルキャリアーとして用いるものであり、上記クラウンエーテル化合物がナトリウムイオンやカリウムイオン等の妨害イオンの存在にかかわらず、リチウムイオンに対して特異的、かつ選択的に安定な錯体を形成するのでリチウムイオン濃度を高い選択性で測定することが出来、しかも応答時間も短かく、再現性にもすぐれているので実用的価値の高いリチウムイオン選択性電極用感応膜となるものである。

次に本発明の一般式(I)で表わされるアルキル置換14-クラウン-4化合物の製造法とその物性値の代表例を示す。

#### 製造例 1

一般式(I)において、 $R_0$ が $n-C_{12}H_{25}$ 、

$R_1$ 及び $R_2$ が水素原子又はメチル基であるアルキル置換14-クラウン-4誘導体を種々作製した。

400ccのジオキサン中に、10ミリモルの2-メチル-2-ドデシル-1,3-プロパンジオール(2.58g)を溶解しておき、そこに25ミリモルの水素化ナトリウムを加え、30分間還流させたのち、約50ミリモルの過塩素酸リチウム(5g)を加えその後、よく攪拌しながら50ccのジオキサンに溶かした11ミリモルの1,9-エトシロキシ-3,7-ジオキサノナン(5.20g)を滴下した。

滴下終了後、12時間還流をつづけた後、ジオキサンを留出させ約50ccに濃縮した。室温まで冷却し、200ccの水を加え希塩酸で中和後、クロロホルム抽出を行ない、クロロホルム層を濃縮し、ワックス状物質を得た。これを $n$ -ヘキサンに加熱溶解させた後、液を冷却させ未反応のグリコールを析出させ回収除去後、濃縮し淡黄色の油状物を得た。

次いでこれをシリカゲルカラムクロマトグラフィー( $n$ -ベンゼン/メタノール、1～5%のメタノ

ール)に付し、 $R_0 = n-C_{12}H_{25}$ 、 $R_1 = CH_3$ 、 $R_2 = H$ である目的物を精製した。 $R_0 = n-C_{12}H_{25}$ 、 $R_1 = H$ 、 $R_2 = H$ の化合物は、2-メチル-2-ドデシル-1,3-プロパンジオールを2-ドデシル-1,3-プロパンジオールに変えた以外は、全く同様にして得られた。 $R_0 = n-C_{12}H_{25}$ 、 $R_1 = H$ 、 $R_2 = CH_3$ の化合物は、2-メチル-2-ドデシル-1,3-プロパンジオールを2-ドデシル-1,3-プロパンジオールに変え、1,9-エトシロキシ-3,7-ジオキサノナンを5,5-ジメチル-1,9-エトシロキシ-3,7-ジオキサノナンに変えた以外は、全く同様にして得られた。 $R_0 = n-C_{12}H_{25}$ 、 $R_1 = CH_3$ 、 $R_2 = CH_3$ の化合物は、1,9-エトシロキシ-3,7-ジオキサノナンを5,5-ジメチル-1,9-エトシロキシ-3,7-ジオキサノナンに変えた以外は、全く同様にして得られた。

その物性値の一例を表2に示す。

表 2

( $R_0 = n - C_{12}H_{25}$ ,  $R_1 = CH_3$ ,  $R_2 = H$  の組合)

分子量 = 386.617

性状 = 無色透明の油状物

元素分析

実測値 C = 71.20, H = 12.02, O = ナシ

計算値 C = 71.45, H = 11.99, O = 16.55

Mass (m/e)

386 ( $M^+$ , 5%)

IR ( $cm^{-1}$ , neat)

2900, 2835 (C-H)

1450, 1350, 1290 ( $CH_2$ )

1125 (C-O-C)

$^1H$ -NMR ( $\delta$ -ppm,  $CCl_4$  中)

3.4 ~ 3.6 (m, 12H,  $CH_2OCH_2$ )

3.20 (s, 4H,  $\equiv C-CH_2O-$ )

1.50-1.75 (m, 2H,  $-OCH_2CH_2CH_2O-$ )

1.10-1.35 (m, 22H,  $+CH_2$  及び )

0.87 (t, 3H,  $CH_3 + CH_2$  及び )

0.75 (s, 3H,  $CH_3 - C\equiv$ )

( $R_0 = n - C_nH_{2n}$ ,  $R_1 = H$ ,  $R_2 = H$  の組合)

分子量 = 372.590

性状 = m.p. 46.5 ~ 47.0°C

元素分析

実測値 C = 70.92 H = 11.87 O = ナシ

計算値 C = 70.92 H = 11.90 O = 17.18

Mass (m/e)

372 ( $M^+$ , 6.5%)

IR ( $cm^{-1}$ ,  $KBr$ )

2900, 2840, (C-H)

1460, 1355, 1295, 1250 ( $CH_2$ )

1120 (C-O-C)

$^1H$ -NMR ( $\delta$ -ppm,  $CCl_4$  中)

3.37 ~ 3.84 (m, 16H,  $-CH_2OCH_2-$ )

1.49 ~ 1.75 (m, 3H,  $-CH_2$  及び  $-OC$

$H_2CH_2CH_2O-$ )

1.18 ~ 1.40 (m, 22H,  $+CH_2$  及び )

0.87 (t, 3H,  $CH_3-$ )

( $R_0 = n - C_{12}H_{25}$ ,  $R_1 = H$ ,  $R_2 = CH_3$  の組合)

分子量 = 400.644

性状 = m.p. 44.5 ~ 45.0°C

元素分析

実測値 C = 71.68 H = 12.17 O = ナシ

計算値 C = 71.95 H = 12.08 O = 15.97

Mass (m/e)

400 ( $M^+$ , 4)

IR ( $cm^{-1}$ , neat)

2910, 2850 (C-H)

1485, 1470, 1375, 1360, 1290, 1245,

( $CH_2$ ,  $CH_3$ )

1130, 1110 (C-O-C)

$^1H$ -NMR ( $\delta$ -ppm,  $CCl_4$  中)

3.38-3.60 (m, 12H,  $OCH_2CH_2O$  及び

$>CH-CH_2O-$ )

3.18 (s, 4H,  $\equiv C-CH_2O-$ )

1.4-1.7 (m, 1H,  $-CH_2-$ )

1.1-1.4 (m, 22H,  $+CH_2$  及び )

0.87 (t, 3H,  $CH_3 + CH_2$  及び )

0.80 (s, 6H,  $>C-\begin{smallmatrix} CH_3 \\ CH_3 \end{smallmatrix}$ )

( $R_0 = n - C_nH_{2n}$ ,  $R_1 = CH_3$ ,  $R_2 = C$   $H_3$  の組合)

分子量 = 414.671

性状 = 無色透明の油状物

元素分析

実測値 C = 72.35 H = 12.09 O = ナシ

計算値 C = 72.41 H = 12.15 O = 15.43

Mass (m/e)

414 ( $M^+$ , 2%)

IR ( $cm^{-1}$ , neat)

2910, 2840 (C-H)

1460, 1370, 1350, 1280 ( $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ )  
1130 ( $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ )

$^1\text{H}-\text{NMR}$  ( $\delta$ -ppm,  $\text{CCl}_4$  中)  
3.48 (s, 8H,  $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ )  
3.19 (s, 8H,  $\equiv\text{C}-\text{CH}_2\text{O}-$ )  
1.1-1.4 (m, 22H,  $+\text{CH}_2$  基)  
0.88 (t, 3H,  $\text{CH}_3$   $+\text{CH}_2$  基)  
0.82 (s, 6H,  $\equiv\text{C}(\text{CH}_3)_2$ )  
0.76 (s, 3H,  $\equiv\text{C}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}$ )

## 製造例 2

一般式 (I) において、 $\text{R}_0$  が  $n-\text{C}_8\text{H}_{17}$ 、 $\text{R}_1$  及び  $\text{R}_2$  が水素原子又はメチル基であるアルキル置換14-クラウン-4誘導体を種々作製した。

前記製造例1の2-メチル-2-ドデシル-1, 3-プロパンジオールを2-オクチル-1, 3-プロパンジオールに変えた以外は、全く同様にして  $\text{R}_0 = n-\text{C}_8\text{H}_{17}$ ,  $\text{R}_1 = \text{H}$ ,  $\text{R}_2 = \text{H}$  である目的物を精製した。 $\text{R}_0 = n-\text{C}_8\text{H}_{17}$ ,  $\text{R}_1 = \text{CH}_3$ ,  $\text{R}_2 = \text{H}$  の化合物は、2-メチル-2-ドデシル-1, 3-プロパンジオールを2-メ

チル-2-オクチル-1, 3-プロパンジオールに変えた以外は、全く同様にして得られた。 $\text{R}_0 = n-\text{C}_8\text{H}_{17}$ ,  $\text{R}_1 = \text{H}$ ,  $\text{R}_2 = \text{CH}_3$  の化合物は、2-メチル-2-ドデシル-1, 3-プロパンジオールを2-オクチル-1, 3-プロパンジオールに変え、また1, 9-トシロキシ-3, 7-ジオキサノナンを5, 5-ジメチル-1, 9-トシロキシ-3, 7-ジオキサノナンに変えた以外は、全く同様にして得られた。 $\text{R}_0 = n-\text{C}_8\text{H}_{17}$ ,  $\text{R}_1 = \text{CH}_3$ ,  $\text{R}_2 = \text{CH}_3$  の化合物は、2-メチル-2-ドデシル-1, 3-プロパンジオールを2-メチル-2-オクチル-1, 3-プロパンジオールに変え、1, 9-トシロキシ-3, 7-ジオキサノナンを5, 5-ジメチル-1, 9-トシロキシ-3, 7-ジオキサノナンに変えた以外は、全く同様にして得られた。

その物性値の一例を表3に示す。

表 3

( $\text{R}_0 = n-\text{C}_8\text{H}_{17}$ ,  $\text{R}_1 = \text{H}$ ,  $\text{R}_2 = \text{H}$  の場合)

分子量 - 316.482

性状 - 白色固体 m.p., 41.0~42.0℃

元素分析

実測値 C = 68.50 H = 11.48 O = ナシ  
計算値 C = 68.31 H = 11.46 O = 20.22

Mass (m/e)

316 ( $\text{M}^+$ , 7%)

IR ( $\text{cm}^{-1}$ , KBr)

2900, 2840 ( $\text{C}-\text{H}$ )

1460, 1350 ( $\text{CH}_2$ )

1120 ( $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ )

$^1\text{H}-\text{NMR}$  ( $\delta$ -ppm,  $\text{CCl}_4$  中)

3.37 - 3.64 (m, 16H,

$-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ )

1.49 - 1.75 (m, 3H,  $-\text{CH}_2$  及び

$-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ )

1.18 - 1.40 (m, 14H,  $+\text{CH}_2$  基)

0.87 (t, 3H,  $-\text{CH}_3$ )

( $\text{R}_0 = n-\text{C}_8\text{H}_{17}$ ,  $\text{R}_1 = \text{CH}_3$ ,  $\text{R}_2 = \text{H}$  の場合)

分子量 - 330.509

性状 - 無色透明油状物

元素分析

実測値 C = 69.20 H = 11.62 O = ナシ

計算値 C = 69.05 H = 11.58 O = 19.36

Mass (m/e)

330 ( $\text{M}^+$ , 6%)

IR ( $\text{cm}^{-1}$ , neat)

2900, 2840 ( $\text{C}-\text{H}$ )

1460, 1350 ( $\text{CH}_2$ )

1120 ( $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ )

$^1\text{H}-\text{NMR}$  ( $\delta$ -ppm,  $\text{CCl}_4$  中)

3.4 - 3.6 (m, 12H,  $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$ )

3.20 (s, 4H,  $\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-$ )

1.50 - 1.75 (m, 2H,



$-OCH_2CH_2CH_2O-$   
 1.10 - 1.35 (s, 14H,  $\gamma$ -CH<sub>2</sub>ナ $\gamma$ )  
 0.87 (t, 3H, CH<sub>3</sub>  $\gamma$ -CH<sub>2</sub>ナ $\gamma$ )

(R<sub>0</sub> = n - C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>, R<sub>1</sub> = H, R<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>  
 の場合)

分子量 = 344.538

性状 = 白色固体 m.p. 39.5~40.5℃

元素分析

実測値 C = 69.75 H = 11.75 O = ナシ

計算値 C = 69.72 H = 11.70 O = 18.57

Mass (m/z)

344 (M<sup>+</sup>, 4%)

IR (cm<sup>-1</sup>, KBr)

2910, 2850 (C-H)

1470, 1245 (CH<sub>2</sub>)

1110, 1130 (C-O-C)

<sup>1</sup>H-NMR (δ-ppm, CCl<sub>4</sub> 中)

3.36 - 3.80 (s, 12H,

OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O及び  $\equiv C-CH_2-O-$ )  
 3.19 (s, 4H,  $\equiv C-CH_2-O-$ )  
 1.4 - 1.7 (s, 1H,  $\equiv C-CH-$ )  
 1.1 - 1.4 (s, 14H,  $\gamma$ -CH<sub>2</sub>ナ $\gamma$ )  
 0.87 (t, 3H, CH<sub>3</sub>  $\gamma$ -CH<sub>2</sub>ナ $\gamma$ )  
 0.80 (s, 6H,  $\equiv C-\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C}}$ )

(R<sub>0</sub> = n - C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>, R<sub>1</sub> = CH<sub>3</sub>, R<sub>2</sub> =  
 CH<sub>3</sub> の場合)

分子量 = 358.583

性状 = 無色透明油状物

元素分析

実測値 C = 70.51 H = 11.80 O = ナシ

計算値 C = 70.34 H = 11.80 O = 17.84

IR (cm<sup>-1</sup>, neat)

2910, 2840 (C-H)

1480, 1370 (CH<sub>2</sub>)

1130 (C-O-C)

<sup>1</sup>H-NMR (δ-ppm, CCl<sub>4</sub> 中)

3.48 (s, 8H,  $-OCH_2CH_2O-$ )  
 3.19 (s, 8H,  $\equiv C-CH_2-O-$ )  
 1.1 - 1.4 (s, 14H,  $\gamma$ -CH<sub>2</sub>ナ $\gamma$ )  
 0.88 (t, 3H, CH<sub>3</sub>  $\gamma$ -CH<sub>2</sub>ナ $\gamma$ )  
 0.82 (s, 6H,  $\equiv C-\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C}}$ )  
 0.76 (s, 3H,  $\equiv C-\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{C}}$ )

### 製造例 3

前記製造例1の2-メチル-2-ドデシル-1, 3-プロパンジオールを2-オクタデシル-1, 3-プロパンジオールに変えた以外は、全く同様にしてR<sub>0</sub> = n - C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>, R<sub>1</sub> = H, R<sub>2</sub> = Hである目的物を精製した。R<sub>0</sub> = n - C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>, R<sub>1</sub> = CH<sub>3</sub>, R<sub>2</sub> = Hの化合物は、2-メチル-2-ドデシル-1, 3-プロパンジオールを2-メチル-2-オクタデシル-1, 3-プロパンジオールに変えた以外は、全く同様にして得られた。R<sub>0</sub> = n - C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>, R<sub>1</sub> = H, R<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>の化合物は、2-メチル-2-ドデシル-1, 3-プロパンジオールを2-オクタデシル-1,

3-プロパンジオールに変え、1, 9-トシロキシ-3, 7-ジオキサノナンを5, 5-ジメチル-1, 9-トシロキシ-3, 7-ジオキサノナンに変えた以外は、全く同様にして得られた。R<sub>0</sub> = n - C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>, R<sub>1</sub> = CH<sub>3</sub>, R<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>の化合物は、2-メチル-2-ドデシル-1, 3-プロパンジオールを2-メチル-2-オクタデシル-1, 3-プロパンジオールに変え、1, 9-トシロキシ-3, 7-ジオキサノナンを5, 5-ジメチル-1, 9-トシロキシ-3, 7-ジオキサノナンに変えた以外は、全く同様にして得られた。

その物性値の一例を表4に示す。

表 4

(R<sub>0</sub> = n - C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>, R<sub>1</sub> = H, R<sub>2</sub> = Hの場合)

分子量 = 458.752

性状 = 白色固体 m.p. 65.0~68.0℃

元素分析

実測値 C=73.70 H=12.37 O=ナシ  
計算値 C=73.63 H=12.35 O=14.01

Mass (m/e)

456 (M<sup>+</sup>, 3%)

IR (cm<sup>-1</sup>, KBr)

2900, 2840 (C-H)

1470, 1360 (CH<sub>2</sub>)

1120 (C-O-C)

<sup>1</sup>H-NMR (δ-ppm, CCl<sub>4</sub> 中)

3.37 - 3.64 (m, 16H,

-CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>-)

1.49 - 1.75 (m, 3H, -CH<sub>2</sub>-及び

-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-)

1.18 - 1.40 (m, 34H, -CH<sub>2</sub>-)

0.88 (t, 3H, -CH<sub>3</sub>)

(R<sub>0</sub> = n - C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>, R<sub>1</sub> = CH<sub>3</sub>, R<sub>2</sub> = Hの  
場合)

分子量 - 470.779

性状 - 無色透明油状物

元素分析

実測値 C=74.21 H=12.42 O=ナシ

計算値 C=73.99 H=12.41 O=13.59

Mass (m/e)

470 (M<sup>+</sup>, 2%)

IR (cm<sup>-1</sup>, neat)

2900, 2840 (C-H)

1470, 1360 (CH<sub>2</sub>)

1130 (C-O-C)

<sup>1</sup>H-NMR (δ-ppm, CCl<sub>4</sub> 中)

3.4 - 3.6 (m, 12H, -CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>-)

3.20 (s, 4H, ≡C-CH<sub>2</sub>O-)

1.50 - 1.75 (m, 2H,

-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-)

1.10 - 1.35 (m, 34H, -CH<sub>2</sub>-)

0.87 (t, 3H, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-)

0.75 (s, 3H, CH<sub>3</sub>-C≡)

(R<sub>0</sub> = n - C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>, R<sub>1</sub> = H, R<sub>2</sub> = CH<sub>3</sub>  
の場合)

分子量 - 484.806

性状 - 白色固体 m.p. 83.0~84.0℃

元素分析

実測値 C=74.38 H=12.47 O=ナシ

計算値 C=74.32 H=12.47 O=13.20

Mass (m/e)

484 (M<sup>+</sup>, 2%)

IR (cm<sup>-1</sup>, KBr)

2910, 2845 (C-H)

1470, 1360 (CH<sub>2</sub>)

1130 (C-O-C)

<sup>1</sup>H-NMR (δ-ppm, CCl<sub>4</sub> 中)

3.38 - 3.60 (m, 12H,

OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O及び≡CH-CH<sub>2</sub>O-)

3.19 (s, 4H, ≡C-CH<sub>2</sub>-O)

1.4 - 1.7 (m, 1H, ≡CH-)

1.1 - 1.4 (m, 34H, -CH<sub>2</sub>-)

0.88 (t, 3H, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-)

(0.80 (s, 6H, ≡C-<sup>CH<sub>3</sub></sup><sub>CH<sub>3</sub></sub>))

(R<sub>0</sub> = n - C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>, R<sub>1</sub> = CH<sub>3</sub>, R<sub>2</sub> = C  
H<sub>3</sub>の場合)

分子量 - 498.833

性状 - 無色透明油状物

元素分析

実測値 C=74.74 H=12.55 O=ナシ

計算値 C=74.64 H=12.52 O=12.82

Mass (m/e)

498 (M<sup>+</sup>, 1%)

IR (cm<sup>-1</sup>, neat)

2910, 2845 (C-H)

1470, 1360 (CH<sub>2</sub>)

1130 (C-O-C)

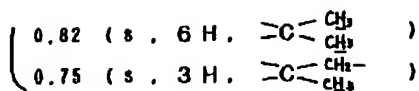
<sup>1</sup>H-NMR (δ-ppm, CCl<sub>4</sub> 中)

3.48 (s, 8H, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-)

3.19 (s, 8H, ≡C-CH<sub>2</sub>O-)

1.1 - 1.4 (m, 34H, -CH<sub>2</sub>-)

0.88 (t, 3H, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-)



## 製造例 4

前記製造例1の2-メチル-2-ドデシル-1,3-プロパンジオールを2,2-ジオクチル-1,3-プロパンジオールに変えた以外は全く同様にして $R_0 = n-C_8H_{17}$ ,  $R_1 = n-C_8H_{17}$ ,  $R_2 = H$ の目的物を精製した。

その物性の一例を表5に示す。

表 5

( $R_0 = n-C_8H_{17}$ ,  $R_1 = C_8H_{17}$ ,  $R_2 = H$ の場合)

分子量 - 428.698

性状 - 無色透明油状物

元素分析

実測値 C = 72.88 H = 12.23 O = ナシ  
計算値 C = 72.85 H = 12.22 O = 14.92

Mass (m/e)

428 ( $M^+$ , 5%)

IR ( $cm^{-1}$ , neat)

2910, 2840 (C-H)

1450, 1355 ( $CH_2$ )

1110, 1130 (C-O-C)

$^1H-NMR$  ( $\delta = ppm$ , CCl<sub>4</sub>, 中)

3.45 - 3.67 (m, 12H,

$-OCH_2CH_2O-$ 及び

$-OCH_2CH_2CH_2O-$ )

3.21 (s, 4H,  $\equiv C-CH_2-O-$ )

1.50 - 1.76 (m, 2H,

$-OCH_2CH_2CH_2O-$ )

1.00 - 1.50 (m, 28H,  $-(CH_2)_7-$ )

0.88 (t, 6H,  $CH_3$ )

以下に実施例をあげて本発明を説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

(ホ) 実施例

実施例 1

一般式(I)において $R_0 = C_8H_{17}$ ,  $R_1 = CH_3$ ,  $R_2 = H$ であるクラウンエーテル化合物

の1重量%、カリウムテトラキス(p-クロロフェニル)ボレーートの0.7重量%及び可塑剤としての0-ニトロフェニルオクチルエーテルの70重量%を含むポリ塩化ビニル膜を調整した。この感応膜を直径3mmの円形に切り取りOrion Model 92電極下部に取り付けAg, AgCl/4モルKCl/0.1モルNH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>/試料溶液/ポリ塩化ビニル膜/1モルLiCl/AgCl, Agの電極構成で測定試料溶液中のリチウムイオンの活量( $a_{Li}$ )と電極間電位差(EMF/mV)を測定し、検量線を作成した。その一例を第2図に示す。

その結果、検量線は広い範囲でネルンスト応答を示した。

次に種々の妨害イオン $M^+$  ( $M^+$ は、Cs<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Ba<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>及びMg<sup>2+</sup>を意味する)に対する選択係数 $K_{LM}$ は、混合溶液法すなわち測定試料溶液における妨害イオン $M^+$ の活量を一定の $a_{Li}$ に保ち、リチウムイオンの活量を変化させ

て電極間電位を測定し、ネルンスト応答を示さなくなるまでリチウムイオンの活量 $a_{Li}$ を求め、これを $a_{Li}$ で除して求めた。

すなわち、 $K_{LM} = a_{Li}/a_{M^+}$ である。

ナトリウムイオンに対する選択係数 $K_{LM}$ は、 $10^{-4.5}$ であつた。これは感応膜がナトリウムイオンよりもリチウムイオンに対して $1/10^{4.5}$ 倍すなわち、約145倍高感度であることを示している。

実施例 2

本発明の種々のクラウンエーテル化合物をニュートラルキャリアーとして実施例1と同様にして固体膜を調整し $K_{LM}$ を測定した。

選択係数の対数値を実施例1も含めて第6表に、また第6表中の化合物No. 1, 2, 3及び4からなるそれぞれの感応膜において、種々の妨害イオンに対する選択係数の対数値を実施例1も含めて第3図に示す。

(以下余白、次頁に続く)

## 実施例 3

実施例 1 と同じクラウンエーテル化合物の 1 重量%、カリウムテトラキス(p-クロロフェニル)ボレートの 0.7 重量%、可塑剤として o-ニトロフェニルオクチルエーテルの 70 重量%及びトリオクチルホスフィンオキシドの 1 重量%を含むポリ塩化ビニル膜を調製し、この膜を直径 3 mm の円形に切り取り、実施例 1 と同様の電極調成で測定試料溶液中のリチウムイオンの活量と電極間電位差を測定した。その結果、リチウムイオン活量の広い範囲にわたって直線関係が成立すると共に、 $\log K_{LiNa} = -2.7$  を示した。

## (ハ) 効果

以上述べたごとく、本発明の感応膜によれば、リチウムイオン選択性、応答時間、再現性など実用的で非常に優れた膜である。

## 4. 図面の簡単な説明

第 1 図は、ジベンゾ-14-4 二可塑剤（溶媒）を種々変えて作製した合計 4 種類の PVC 膜を用

| 化合物<br>No. | R <sub>0</sub>                  | R <sub>1</sub>                | R <sub>2</sub>                | $\log K_{LiNa}$ |
|------------|---------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-----------------|
| 1          | H-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> | H                             | H                             | -1.79           |
| 2          | "                               | "                             | CH <sub>3</sub>               | -2.21           |
| 3          | "                               | CH <sub>3</sub>               | "                             | -2.14           |
| 4          | "                               | "                             | H                             | -2.16           |
| 5          | H-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> | CH <sub>3</sub>               | H                             | -1.85           |
| 6          | H-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> | "                             | "                             | -1.88           |
| 7          | H-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> | "                             | "                             | -1.92           |
| 8          | H-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> | "                             | "                             | -2.05           |
| 9          | H-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> | "                             | "                             | -2.01           |
| 10         | H-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> | "                             | "                             | -1.99           |
| 11         | H-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> | "                             | "                             | -1.81           |
| 12         | H-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> | H                             | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | -2.15           |
| 13         | "                               | H                             | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | -2.01           |
| 14         | "                               | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | -1.91           |
| 15         | "                               | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | -1.85           |
| 16         | "                               | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> | -1.81           |

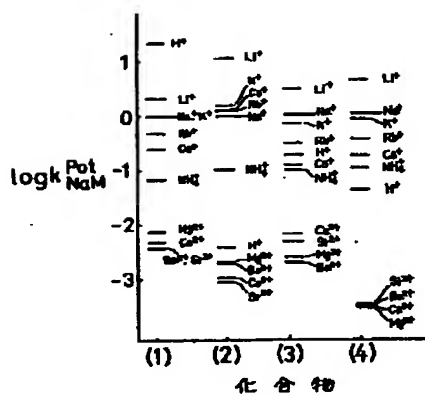
いる電極のさまざまなイオン (M イオン) に対する選択係数の対数値  $\log K_{NaM}^{Rt}$  を示す比較グラフである。第 2 図は、本発明の感応膜を使用した場合の活量検量線を示すグラフである。第 3 図は本発明の感応膜を用いる電極のさまざまなイオン (M イオン) に対する選択係数の対数値  $\log K_{LiM}^{Rt}$  を示す比較グラフである。

代理人 弁理士

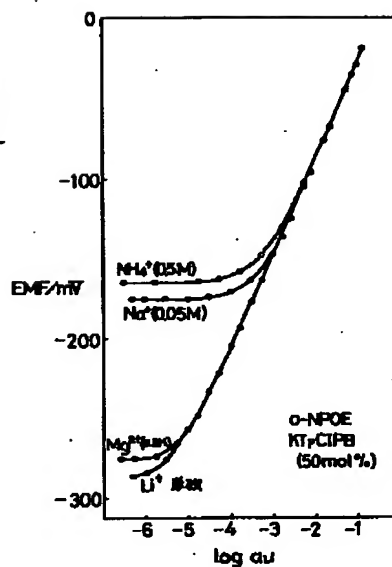
野 河 恒太郎



第1図



第2図



第3図

